

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
9. NOVEMBER 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 896 189

KLASSE 12g GRUPPE 401

S 19821 IVb/12g

---

Milton Michael Marisic, Woodbury, N. J. (V. St. A.)  
ist als Erfinder genannt worden

---

Socony-Vacuum Oil Company Incorporated, New York, N. Y. (V. St. A.)

## Verfahren zur Herstellung von kieselensäurehaltigen Gelkörnern

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 29. September 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 11. Juni 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Oktober 1953

Die Priorität der Anmeldungen in den V. St. v. Amerika vom 9. Oktober 1942, 22. April 1943 und  
24. April 1945 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von kieselensäurehaltigen Gelkörnern mit adsorbierenden und katalytischen Eigenschaften aus einem gelbildenden Hydrosol eines anorganischen Oxyds. Das Ziel der Erfindung besteht darin, Gelkörner mit einer möglichst glatten, harten Oberfläche und von weitgehend kugelförmiger Gestalt zu erzeugen.

Derartige Gelkörner werden bekanntlich in verschiedener Weise verwendet, beispielsweise zum Trocknen von Gasen durch Adsorption, als wasserweichmachende Zeolithe, als Katalysatoren usw., insbesondere als Katalysatoren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. In diesem Fall werden im allgemeinen Reaktionsgefäße benutzt, die mit den Gelkörnern gefüllt werden, und es wird beispiels-

weise ein schweres Kohlenwasserstofföl zur Umwandlung in Benzin durchgeleitet. Da die als Kontaktmassen wirkenden Gelkörner nach einiger Zeit in ihrer katalytischen Wirkung nachlassen, muß die Kontaktmasse regeneriert werden, was eine Stilllegung der Reaktionskammer bedeutet. Um einen einigermaßen kontinuierlichen Betrieb zu erhalten, müssen daher zahlreiche Reaktionsgefäße vorgesehen werden, die laufend auf Umwandlungsbetrieb und Regenerierung umzuschalten sind. Dies ist eine umständliche Arbeitsweise. Es ist daher für solche mit einer Kontaktmasse arbeitenden Verfahren auch bekannt, einen voll kontinuierlichen Betrieb dadurch zu verwirklichen, daß sich die Kontaktmasse im Kreislauf bewegt, also aus dem Reaktionsgefäß laufend abgezogen

und zu einem Regenerierungsgefäß geleitet wird, von dem die Kontaktmasse nach Regenerierung wieder in das Reaktionsgefäß zurückkehrt. Durch diesen Umlauf wird die Kontaktmasse nicht unerheblich mechanisch beansprucht; sie unterliegt einem wesentlichen Abrieb und nicht genügend feste Gelkörner können durch Druck und Stoß zerbröckeln.

Bei der Herstellung von Gelkörnern für die genannten Zwecke kann in einfacher Weise so verfahren werden, daß eine große zusammenhängende Gelmasse hergestellt wird, die dann aufgebrochen wird, um die gewünschten Gelkörner zu erhalten. Hierbei muß nach dem Brechvorgang ein Absieben erfolgen, um die Körner der jeweils gewünschten Größe zu erhalten, wodurch viel Verlust entsteht. Ein anderer bekannter Vorschlag sieht daher ein Formen des noch feuchten Gels vor. Dies ist aber sehr umständlich und erfordert eine teure Formeinrichtung, deren laufende Reinigung erhebliche Kosten verursacht. Schließlich ist auch bekanntgeworden, die Gelmasse zu teilen, wobei der eine Teil getrocknet und zerkleinert wird, während der andere feuchte Teil dazu dienen soll, den zerkleinerten Teil mittels eines Formvorganges zu binden, was ebenfalls sehr umständlich ist.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird das gelbildende Hydrosol unter Aufteilung in einzelne Tropfen in ein flüssiges oder gasförmiges, mit Wasser und dem Hydrosol nicht mischbares Medium eingeführt, das auf einer unter dem Siedepunkt des Hydrosols liegenden Temperatur gehalten wird und in dem die Tropfen bis zur Gelbildung verbleiben. Bei der Umwandlung des Hydrosols in das Hydrogel innerhalb des erwähnten Mediums haben die Tropfen infolge der Oberflächenspannung gegenüber dem Medium eine im wesentlichen kugelförmige Gestalt angenommen, so daß das gebildete Hydrogel und nach dem Trocknen die Gelkörner in Form von Kügelchen anfallen. Unter Kugelform sollen hierbei auch kugelhähnliche Formen, wie abgeplattete bzw. flache Kugeln verstanden werden, wobei entscheidend ist, daß diese kugeligen Gelkörner eine glatte, ebene Oberfläche haben. Diese Form der Gelkörner ist als Idealform für alle in Betracht kommenden Kontaktverfahren anzusprechen, unabhängig davon, ob es sich um Verfahren mit festliegenden oder bewegten Kontaktmassen handelt. Die kugelförmigen Gelkörner lagern sich im Reaktionsgefäß immer in gleichmäßiger Weise, und es ist unmöglich, daß sich innerhalb der Kontaktmasse Kanäle bilden, durch die die zu behandelnden Flüssigkeiten oder Dämpfe gesteigert durchströmen. Auch bei umlaufender Kontaktmasse vom Reaktionsgefäß zum Regenerierungsgefäß und zurück sichert die Kugelform einen absolut gleichmäßigen Fluß der Kontaktmasse.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens nach der Erfindung liegt darin, daß die erhaltenen Gelkörner außerordentlich hart und widerstandsfähig gegen Beanspruchung sind. Auch durch Zerbrechen der Kugeln erhaltene Teile behalten diese

Härte, so daß auch zerbrochene Teile für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen verwendet werden können.

Das Verfahren wird beispielsweise so durchgeführt, daß das Hydrosol von oben in eine Mineralölschicht eingeleitet wird, die sich oberhalb einer Wasserschicht befindet, derart, daß die Tropfen die Ölschicht durch Schwerkraft passieren, wobei die Gelbildung stattfindet, während die gebildeten Gelkörner nach Eintritt in die Wasserschicht durch einen Wasserstrom innerhalb dieser Schicht abgeleitet werden. Die Erzeugung des Hydrosols mit den gelbildenden Eigenschaften erfolgt unmittelbar vor der Einführung desselben in die Ölschicht, indem die erforderlichen reagierenden Lösungen, beispielsweise Natriumsilikat und eine saure Lösung in einer Mischdüse miteinander vermischt werden, wobei die Einstellung der Konzentration und des Mischungsverhältnisses so zu wählen ist, daß innerhalb der Mischvorrichtung keine Gelbildung eintritt, sondern diese erst nach Verlassen derselben beginnt und beendet ist, bevor die Tropfen aus der Ölschicht herauskommen. Als Medium kann statt Öl auch beispielsweise Rohpetroleum, Kerosin usw. verwendet werden. Das Einführen des Hydrosols kann auch in eine Gasatmosphäre bzw. in Luft erfolgen, so daß sich ein Verfahren ergibt, wie es beim Trocknen durch Einsprühen in einen Trockenturm bekannt ist. Hierbei werden Gelkörner gebildet, die gleich bis auf 10 bis 50% Wassergehalt getrocknet sind. In allen Fällen ist es wesentlich, daß die Hydrosoltropfen während der Gelbildung mechanisch nicht beeinflusst werden. Findet innerhalb der Tropfen eine erhebliche Wasserverdampfung statt, so wird die Struktur der erzeugten Körner während der Gelbildung nicht nur mechanisch gestört, sondern es bilden sich auch innerhalb der Körner Gasblasen von beträchtlicher Größe verglichen mit der Größe der Körner. Demgemäß soll das Medium, in das die Tropfen eingeführt werden, auf einer Temperatur gehalten werden, die unterhalb des Siedepunktes des Sols liegt.

Ist die Gelbildung erfolgt, so kann ein Waschvorgang stattfinden, ferner ist ein Basenaustausch und schließlich eine Wärmebehandlung möglich usw., um die gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gelkörner zu erhalten. Auch bei diesen Behandlungen muß dafür gesorgt werden, daß keine mechanische Beschädigung der Gelkörner eintritt.

Ein Grundgedanke der Erfindung ist mithin darin zu sehen, daß die Form der Körner vom Einführen der Tropfen in das Medium an bis zur Fertig Trocknung der Körner im wesentlichen konstant erhalten bleibt. Das Ausmaß der Trocknung hängt etwas davon ab, wie die Gelkörner gebraucht werden sollen, aber in jedem Fall ist das Trocknen so weit durchzuführen, daß kein Einschrumpfen der Gelkörner mehr stattfindet. Der Ausdruck im wesentlichen trocken, der diesen Trocknungsgrad kennzeichnen soll, bedeutet dann mehr als nur Trockenheit im Anssehen oder Trockenheit bei Be-

rührung; er bezeichnet ein Trocknen in solchem Maße, daß kein Wasser bei einer Temperatur etwas über dem Siedepunkt des Wassers ausgetrieben wird. Bei derartigen Temperaturen besitzen die

5 Gelkörner offene Poren, die frei von Flüssigkeit sind, obgleich sie eine verhältnismäßig geringe Menge fest adsorbierten Wassers enthalten können, das aber nur bei verhältnismäßig hohen Temperaturen ausgetrieben wird.

10 Es sind zwei alternative Arten des Verfahrens bei einem flüssigen Medium möglich, die vom spezifischen Gewicht desselben abhängen. Ist das spezifische Gewicht geringer als das von Wasser, wird die Flüssigkeit über einer Wasserschicht vorge-

15 sehen und das Hydrosol wird von oben eingeführt. Ist das spezifische Gewicht höher als das von Wasser, so wird umgekehrt die Wasserschicht oben vorgesehen und das Hydrosol wird von unten zugeführt, wobei die Tropfen nach oben steigen.

20 Die Formen der gebildeten Gelkörner hängen von der Geschwindigkeit ab, mit der die Tropfen durch die mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit hindurchgehen, während die Geschwindigkeit der Tropfen wieder vom spezifischen Gewicht und von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt. Wenn

25 diese eine geringe Viskosität hat und ein spezifisches Gewicht, das sehr weit unter dem des Hydrosols liegt, so gehen die Tropfen durch die Flüssigkeit rasch hindurch, infolgedessen erhalten die Gelkörner eine flache oder scheibenartige Form. Beispiele von Flüssigkeiten für diesen Fall sind

30 Benzol, Kohlenstoff-Tetrachlorid oder Rohpetroleum. Eine Flüssigkeit mit hoher Viskosität oder einem spezifischen Gewicht nahe dem des Hydrosols bewirkt eine langsame Bewegung der Tropfen, und es entstehen kugelförmige Gelkörner. Es können also Gelkörner irgendeiner Form von

35 flachen Scheiben bis zu vollkommenen Kugeln durch entsprechende Wahl der Flüssigkeit hergestellt werden.

40 Der Erfolg dieses Verfahrens beruht darauf, daß die Gelbildungszeit für eine große Zahl von Stoffen sehr genau geregelt werden kann.

45 Die Herstellung vieler Gele, in denen Kieselsäure der wesentliche Bestandteil ist, wurde untersucht, und es wurde gefunden, daß die Gelbildungszeit so geregelt werden kann, daß die Erfindung bei ihrer Herstellung benutzt werden kann. Folgende Gele wurden hergestellt: Kieselsäuregel, Kieselsäure-

50 Tonerde, Kieselsäure-Zinnoxid, Kieselsäure-Cer-oxyd, Kieselsäure-Thoroxyd, Kieselsäure-Zirconoxyd, Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Thoroxyd, Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Zirconoxyd, Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Zinnoxid, Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Cer-oxyd.

55 Das Verfahren kann ferner bei der Herstellung vieler anderer Arten von Gelen angewendet werden.

Die Zeit der Gelbildung hängt ab von der Temperatur, dem  $p_H$ -Wert und den Konzentrationen der Reagenzien. Je höher die Temperatur, um so kürzer

60 ist die Zeit. Bei bestimmten Konzentrationen der Reagenzien erhöht sich die Zeit der Gelbildung mit der Abnahme des  $p_H$ -Wertes, vorausgesetzt, daß

dieser im Bereich der Erfindung liegt. Wenn Temperatur und  $p_H$ -Wert konstant sind, nimmt die Zeit der Gelbildung ab, wenn die Lösungen der Reagenzien konzentrierter werden.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der Zeichnung in Verbindung mit der Beschreibung.

Fig. 1 zeigt eine Anlage zur Herstellung der Gelkörner;

Fig. 2 und 3 zeigen abgeänderte Arten der Mischdüsen für die Anlage nach Fig. 1;

Fig. 4 zeigt eine andere Anlage zur Bildung der Gelkörner;

Fig. 5 zeigt einige Gelkörner.

In der Fig. 1 ist eine Mischdüse 10 über einer Säule einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit in einem Tank 11 angebracht. Am Boden des Tanks 11 befindet sich eine Wasserschicht, die eine Trennebene 12 mit der oberen Flüssigkeit bildet. Wasser wird kontinuierlich durch den Einlaß 13 zugeführt und durch den Auslaß 14 abgezogen. Die Trennebene 12 wird durch geeignete Einstellung der Höhe der Leitung 9 in bezug auf die Dichte der Flüssigkeit und der bei 13 zugeführten Wassermenge aufrechterhalten. Öffnungen 15 verbinden eine Heberwirkung, der Wasserstrom führt die Gelkörner durch die Öffnungen 14 und 9 zu geeigneten

80 Was- und Behandlungsvorrichtungen ab. Das Wasser, in dem die Körner mitgenommen werden, ist selbst ein Waschmedium und kann geeignete Behandlungsmittel, die bei der weiteren Verarbeitung einwirken sollen, enthalten.

Die kolloidale Lösung, aus der die Körner geformt werden sollen, wird der Flüssigkeitssäule durch die Mischdüse 10 zugeführt. Zweckmäßig hat die Anlage zur Leistungssteigerung zahlreiche Mischdüsen 10. Die Düse 10 ist für eine voll-

90 kommene Mischung von zwei Lösungen und zur Zuführung eines kontinuierlichen Stroms der gebildeten kolloidalen Lösung unter die Oberfläche 16 der mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit eingerichtet, in der der Strom der kolloidalen Lösung sich in einzelne Tropfen aufteilt. Die kolloidale Lösung kann auch auf die Oberfläche der Flüssigkeit auftropfen, hierbei können aber die Tropfen aufplatzen und die Regelung der Tropfengröße ist erschwert. Bei dieser Regelung ist übrigens zu be-

105 achten, daß ein beträchtliches Schrumpfen nicht nur durch Synäresis eintritt, sondern auch während des Trocknens und der weiteren Verarbeitung.

Die Größe der Tropfen wird durch die Geschwindigkeit, mit der die kolloidale Lösung durch die Düsenöffnung fließt und durch die Düsengröße geregelt. Eine einfache Abänderung bezüglich der Größenregelung besteht in der Anbringung einer Prallplatte am Düsenauslaß. Ferner ist die Größe

115 abhängig von den spezifischen Gewichten und den Viskositäten der kolloidalen Lösung und der mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit.

Innerhalb der Mischdüse 10 werden die zu mischenden, genau gemessenen Lösungen durch Rohre 17 und 18 zu einer Kammer geleitet, die

120 einen Rotor 19 enthält, der durch die Welle 20 mit

einer Geschwindigkeit von wenigstens etwa 1700 Umdrehungen pro Minute mittels einer nicht dargestellten Kraftquelle angetrieben wird. Der Rotor 19 besteht aus einer vierkantigen Metallstange, deren Kanten so abgerundet sind, daß die Wände der Mischkammer als Führung für sie dienen. Die abgerundeten Kanten sind mit Nuten versehen, wodurch die Verteilung der beiden Lösungen ineinander bewirkt und eine Gelbildung in der Mischdüse verhindert wird. Der ganze Rotor kann im übrigen irgendwie geriffelt sein od. dgl., um eine vermehrte Rührung in der Mischzone zu erreichen. Schraubenförmige Nuten für diesen Zweck sind auf dem Rotor 21 in Fig. 2 dargestellt. Die beste Wirkung der Mischdüse wird erreicht, wenn die Geschwindigkeiten der reagierenden Lösungen so groß sind, daß die Zeit, innerhalb der sich diese Lösungen in der Mischkammer befinden, nur ein sehr geringer Teil der Gelbildungszeit ist.

Eine andere Ausführung eines sehr einfachen Mischers zeigt Fig. 3, bei dem der Rotor 22 nur eine einfache Welle ist, die mit Nuten versehen oder geriffelt sein kann, od. dgl.

Eine andere Ausführung, die bei Mischdüsen in den Fig. 1, 2 und 3 verwendet werden kann, besteht darin, daß Luft in die Lösungen, die zur Mischkammer kommen, oder in die Mischdüse selbst eingeleitet wird. Hierdurch werden Hydrogelkörner erhalten, die zahlreiche kleine Luftblasen enthalten, die dazu dienen, das hergestellte trockene Gel weniger dicht und mehr porös zu machen.

Die Anlage nach Fig. 4 ist für einen nach aufwärts gerichteten Fluß der kolloidalen Lösung während der Gelbildung eingerichtet. In diesem Fall ist die Mischdüse 10 am Boden des Behälters 11 angeordnet, der eine Säule einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit enthält, die schwerer als Wasser ist und über der sich eine Wasserschicht befindet, wobei die Trennebene 12 entsteht. Wasser wird durch das Rohr 23 zugeführt und mit den Gelkörnern durch das Ableitrohr 24 abgezogen. Ein besonderes Merkmal der erhaltenen Gelkörner ist ihre Durchsichtigkeit; sie haben in vielen Fällen das Aussehen von klaren Glaskugeln. Dieses Aussehen wird nur erhalten, wenn Kieselsäure der vorherrschende Bestandteil ist; die Durchsichtigkeit geht verloren, wenn Bestandteile anderer Oxyde in vermehrtem Maße vorhanden sind.

Die erhaltenen Körner sind außerordentlich hart und infolge ihrer Eigenschaft und ihrer glatten Oberfläche sind sie gegen Abrieb und gegen Stöße bei der Verwendung widerstandsfähiger und daher haltbarer als bisher bekannte Gelkörner.

#### Beispiel I

Eine Lösung von Natriumsilikat, die 105 g  $\text{SiO}_2$  pro Liter enthält, wurde aus Natriumsilikat (28,7%  $\text{SiO}_2$ , 8,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) hergestellt. Diese Lösung wurde mit einer zweiten Lösung, die 34,10 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und 36,05 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter enthält, im Verhältnis von 1 Volumen der ersten Lösung auf 0,780 Volumen der zweiten gemischt. Die erhaltene kolloidale Lösung wurde durch eine Misch-

düse in den oberen Teil einer Gasölsäule von etwa 2,70 m Höhe und Raumtemperatur eingeführt. Die Tropfen der Lösung fallen durch das Öl und erstarrten, bevor sie in die unter dem Öl befindliche Wasserschicht kommen. Die Gelkörner werden vom Boden der Säule in einem Wasserstrom abgeführt und nach Entfernung aus dem Wasser mit Petroleum gewaschen, um das gesamte Öl von ihrer Oberfläche zu entfernen. Sie wurden dann mit Wasser und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, um zeolithisch gebundene Natriumionen durch Ammoniumionen zu ersetzen, die fähig sind, als  $\text{NH}_3$ -Gas durch Hitze abgetrieben zu werden. Die Gelkörner wurden langsam und gleichmäßig bei 82° getrocknet, bis das Einschrumpfen im wesentlichen vollständig war, und dann wurde das Trocknen fortgesetzt bei allmählich steigender Temperatur bis zu 565°, die 2 Stunden lang beibehalten wurde. Das Kieselsäure-Tonerde-Gel behielt während des Waschens und Trocknens seine kugelige Gestalt. Andererseits können die Hydrogelkörner ohne Schrumpfung getrocknet werden dadurch, daß man den ursprünglichen flüssigen Anteil (Wasser) durch eine Flüssigkeit von verhältnismäßig niedriger kritischer Temperatur ersetzt, wie z. B. Alkohol, auf die kritische Temperatur erhitzt, während man den Druck genügend groß hält, um den Alkohol flüssig zu halten, und die Verdampfung des Alkohols bei einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur vor sich gehen läßt.

Die Zeit der Gelbildung war für die oben angegebenen Konzentrationen und Mengenverhältnisse der Reagenzien etwa 10 Sekunden, während der  $p_H$ -Wert 6,9 betrug. Das verwendete Gasöl war eine Fraktion von Oklahoma-City-Gasöl mit einem Siedebereich von 244 bis 375° und einer Wichte von 0,846.

#### Beispiel II

Hierbei wurde Chlorbenzol als flüssiges Medium verwendet und die Mischung der Reagenzien in solchen Konzentrationen und Proportionen eingestellt, daß die Gelbildungszeit ungefähr 20 Sekunden betrug, während sich der  $p_H$ -Wert auf 6,9 belief. Da Chlorbenzol eine Dichte von 1,101 hat, wurde die kolloidale Lösung von unten in eine 3,3 m hohe Flüssigkeitssäule von Chlorbenzol bei Raumtemperatur eingebracht (vgl. Fig. 4), und die Tropfen stiegen durch die Flüssigkeit nach oben und erstarrten, bevor sie in die Wasserschicht über dem Chlorbenzol eintraten. Das Gel wurde gewaschen und getrocknet, wie in Beispiel I angegeben (das Waschen mit Petroleum war hierbei unnötig).

Die Natriumsilikatlösung enthielt 105 g  $\text{SiO}_2$  pro Liter (hergestellt aus Natriumsilikat wie im Beispiel I), während die zweite Lösung 27,10 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und 19,95 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter enthielt. Diese Lösung wurde im Verhältnis von 1 Volumen der ersten Lösung zu 0,980 der zweiten gemischt.

#### Beispiel III

Bei diesem Beispiel handelte es sich um die Herstellung von kugelig geformten Kieselsäuregel-

körnern und ihre Umwandlung in einen Krackkatalysator. Die Gelbildungszeit für die unten angegebenen Konzentrationen und Proportionen der Reagenzien betrug ungefähr 30 Sekunden, während der pH-Wert 5,7 war.

Die Anlage nach Fig. 1 wurde bei der Herstellung dieses Gels verwendet. Eine Lösung von Natriumsilikat, die 106,3 g  $\text{SiO}_2$  und 33,0 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro Liter enthielt und die durch Verdünnung von Natriumsilikat wie vor hergestellt war, wurde genau gemessen und kontinuierlich durch den Einlaß 18 der Mischkammer zugeleitet, während eine abgemessene Lösung von 3,90 normaler Salzsäure kontinuierlich durch den Einlaß 17 eingebracht wurde. Die reagierende Lösung wurde im Verhältnis von 3,34 Volumen Natriumsilikatlösung zu 1 Volumen Säurelösung gemischt. Die erhaltene kolloidale Lösung gelangte von oben in eine 3 m hohe Flüssigkeitssäule aus Petroleumöl von Raumtemperatur mit einer Viskosität von etwa 66 cSt und einer Wichte von 0,891. Die Tropfen der Lösung fallen durch das Öl und erstarren, bevor sie in die unter dem Öl befindliche Wasserschicht kommen. Das kugelig geformte Hydrogel wurde vom Boden der Schicht 11 durch einen Wasserstrom mit Hilfe der Leitungen 14 und 9 abgeführt. Das Hydrogel wurde mit Benzol gewaschen, um den Ölfilm zu entfernen und dann mit Wasser gewaschen, bis es frei von Natriumchlorid war. Das gewaschene Hydrogel wurde über Nacht in eine 25%ige Lösung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  eingebracht und dann der Überschuß der Lösung abgegossen. Das kugelig geformte Kieselsäurehydrogel, das mit Aluminiumnitrat imprägniert war, wurde langsam bei 82° getrocknet, bis die Schrumpfung im wesentlichen vollständig war, und das Trocknen wurde bei allmählich steigender Temperatur bis zu 565° fortgesetzt, die 2 Stunden lang aufrechterhalten wurde. Das Aluminiumnitrat wurde während des Erhitzens in das Oxyd umgewandelt und so wurde ein Kieselsäure-Tonerde-Gel-Katalysator in Form von kugeligen Körnern mit einer guten Aktivität zum Cracken erhalten.

Die Hydrogelkörner, die nach den Beispielen I, II und III erhalten waren, hatten ungefähr 5 mm im Durchmesser, und es traten keine Schwierigkeiten bei der Trocknung und Schrumpfung bis zu ihrer Endform ein. Es wurde indessen gefunden, daß bei Hydrogelkörnern der Größenordnung von 8 oder 10 mm im Durchmesser ein beträchtliches Zerschneiden und Zersplittern der Körner stattfindet, wenn sie rasch getrocknet werden. Das kann verhindert werden, wenn die Körner vor dem Trocknen 15 bis 30 Minuten lang mit siedendem Wasser oder Dampf behandelt werden.

Die kugeligen Körner nach Beispiel I wurden durch Härteversuche mit Körnern, die in üblicher Weise hergestellt waren, verglichen. Ein Vergleich der Crackwirkungen zeigt, daß die vorliegenden Körner im wesentlichen die gleiche Wirkung haben wie geformte Körner und durch Brechen erzeugte Stücke. Ein Kieselsäure-Tonerde-Hydrogel wurde durch Mischen der Reagenzien in denselben Kon-

zentrationen und in denselben Proportionen wie in Beispiel I hergestellt. Diese Mischung wurde in üblicher Weise als ganze Masse erstarren gelassen.

Das Hydrogel wurde nach dem Waschen in zwei Teile geteilt, der eine Teil wurde getrocknet und dann zerkleinert, um Bruchstücke der gewünschten Größe zu erhalten; der andere Teil des Hydrogels wurde in Formen gegossen und getrocknet, um kleine zylindrische Körner zu erzeugen. Diese beiden Formen wurden Härteversuchen unterworfen, wie sie für Krackkatalysatoren entwickelt worden sind, wobei eine bestimmte Menge Körner 1 Stunde lang in einer Büchse durchgerührt bzw. geschüttelt werden und danach abgesiebt werden, um den Zerkleinerungsfaktor zu bestimmen. Die durch Brechen des Gels erzeugten Körner zeigten bei einem Versuch eine Zerkleinerung von 12%, während die zylindrischen Körner in einem Ausmaß von 6% zerbrochen waren. Der größere Wert bei den durch Brechen erzeugten Körnern beruht wahrscheinlich auf ihrer unregelmäßigen Gestalt und ist eine Folge der Stöße und Spaltungen während der Zerkleinerung.

Die Körner nach Beispiel I zeigten bei dem Versuch keine Zerpulverung oder Zerkleinerung. Eine Ausdehnung des Versuchs auf 15 Stunden zeigte nur ein Ritzen der Oberfläche der Körner, wodurch nur eine geringe Menge Abrieb entstand. Bei einer Versuchszeit von 80 Stunden entstand nur 0,3% Material, das kleiner war als das ursprüngliche. Die Körner nach der Erfindung zeigen im allgemeinen bei diesen Versuchen Verluste von weniger als 1% pro Stunde; die besonders ausgesuchten Körner Verluste von weniger als 0,25% pro Stunde.

Die Körner nach der Erfindung können als Träger für andere Stoffe in an sich bekannter Weise dienen.

Die Gelkörner nach der Erfindung hängen in ihrer Größe davon ab, wie sich die kolloidale Lösung in einzelne Tropfen aufteilt. Dies ist wieder eine Funktion mehrerer Variablen. Die wichtigste liegt darin, wie man die kolloidale Lösung zuführt und wie die Oberflächenspannung zwischen der kolloidalen Lösung bzw. den Tropfen und dem nicht mischbaren Fluidum, durch das die Tropfen gehen, ist. Die Größe der Körner kann auch beeinflusst werden durch die Art des Trocknens, weil nämlich das Einschrumpfen während des Trocknens auf der kapillaren Wirkung beim Meniscus der flüssigen Phase beruht, wenn diese sich durch die poröse Gelstruktur zurückzieht. Die Körner können so groß wie gewünscht erhalten werden, aber für die meisten Zwecke, insbesondere für die katalytische Kohlenwasserstoffumwandlung, sind die maximalen Größen etwa 10 mm im Durchmesser. Vorteilhaft sind die Körner von 3 bis 7 mm, wobei sich zeigt, daß 5-mm-Körner allgemein brauchbar sind.

Für besondere Erfordernisse können viel kleinere Körner gebildet werden. Wenn beispielsweise ein Katalysator in Reaktionsgasen suspendiert sein soll, können Körner mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 0,1 mm hergestellt werden.

Düsen mit kleinen Öffnungen werden vorteilhaft verwendet, wenn die Gelbildung in einem flüssigen Medium eintritt. Zum Beispiel kann jede der dargestellten Düsen am Auslaß verkleinert werden oder mit einer Platte im Auslaß versehen werden, die eine Anzahl kleiner Löcher hat. Kleine Öffnungen dieser Art können allerdings oft Gelausscheidungen in der Düse ergeben und veranlassen ein häufiges Reinigen. Dies wird vorteilhaft dadurch im wesentlichen vermieden, daß man eine kolloidale Lösung bildet, die zur Erstarrung bei Zimmertemperatur mehrere Minuten braucht, und daß man dieses Sol von der Mischdüse aus in eine Ölmasse von erhöhter Temperatur leitet. Das Erhitzen der Soltropfen beschleunigt die Gelbildung, um praktische Gelbildungszeiten zu erhalten, während die Gelbildung in der Düse verhindert ist. Ein derartiges Verfahren ist in dem folgenden Beispiel beschrieben.

#### Beispiel IV

Eine Wasserglaslösung wurde hergestellt durch Verdünnung von 12,4 kg Natriumsilikat mit 7,9 l Wasser. Die Lösung enthielt 212 g  $\text{SiO}_2$  und 66 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro Liter. Eine zweite Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von 387 g Natriumaluminat in Wasser zur Bildung von 10 l Lösung. Diese beiden Lösungen wurden unter Rühren im Verhältnis von 100 Volumen der ersten Lösung auf 67,8 Volumen der zweiten gemischt. Die Natriumaluminat-Natriumsilikat-Lösung wurde unmittelbar nach der Herstellung in dem Düsenmischer mit 1,224 normaler Salzsäure in gleichen Volumina gemischt, um eine kolloidale Lösung mit einem pH-Wert von 5,7 und einer Gelbildungszeit von 3 Minuten bei Zimmertemperatur zu bilden. Die kolloidale Lösung wurde von dem Düsenmischer in den oberen Teil einer Gasölschicht eingebracht, deren Tiefe 4 m betrug, und die auf einer Temperatur von 98° gehalten wurde. Die Soltropfen fallen durch das Öl und erstarren, bevor sie in die Wasserschicht kommen, die unter dem Öl angeordnet ist. Waschen und Trocknen des Hydrogels wurden ausgeführt wie in Beispiel I.

Dies ist die bevorzugte Herstellung von Körnern mit einem geringeren Durchmesser als 0,1 mm. Es können indessen Körner von jeder gewünschten Größe durch diese Ausführungsart hergestellt werden. Kolloidale Lösungen, die nach der Erfindung hergestellt sind und deren Gelbildungszeiten bei Raumtemperatur mehr als mehrere Minuten und bis zu mehreren Stunden betragen, können in kugelige Körner übergeführt werden, indem das Sol während einer vorbestimmten Zeitdauer erhitzt und dann in Form von Tropfen in einen Ölkörper bei erhöhter Temperatur eingebracht wird, worin die Soltropfen erstarren. Dieses Verfahren wird in dem folgenden Beispiel beschrieben.

#### Beispiel V

Die Natriumaluminat-Natriumsilikat-Lösung, die hergestellt ist wie im Beispiel IV, wurde in dem

Düsenmischer mit einer 3,780 normalen Salzsäurelösung in der Menge von 100 Volumteilen der ersten Lösung und 32,6 Volumteilen der Säurelösung gemischt, um ein Sol mit einem pH-Wert von 3,4 und einer Gelbildungszeit von 2 Stunden bei Raumtemperatur herzustellen. Die die Mischkammer verlassende kolloidale Lösung wurde zur Erwärmung durch eine Rohrschlange innerhalb eines Bades von 70° gepumpt. Das Sol blieb in der Rohrschlange 120 Sekunden, bevor es in Form von Tropfen in den oberen Teil einer Gasölschicht eingebracht wurde, die 4 m tief war und auf 95° gehalten wurde. Die Tropfen der kolloidalen Lösung fallen durch das Öl und erstarren, bevor sie in die unter dem Öl angeordnete Wasserschicht kommen. Die Hydrogelkörner wurden gewaschen und getrocknet wie in Beispiel I.

Kleine Teilchen werden auch dadurch erhalten, daß man die Körner auf jede gewünschte Größe zerkleinert. Es wurde gefunden, daß die Gele ihre hohe Härte und ebenso ihre hohe Dichte nach solcher Zerkleinerung behalten. Es wurde weiter gefunden, daß eine gewisse Änderung in der scheinbaren Dichte von der dichteren Schichtung der Teilchen herrührt. Bei der praktischen Herstellung ist ein wesentlicher Teil des Produktes als Ausschuß anzusehen, entweder weil die Körner nicht die gewünschte Größe haben oder zerbrochen sind. Dieser Ausschuß eignet sich gut zur Herstellung eines harten Gels durch Zermahlen od. dgl.

Die Bildung von Körnern nach der Erfindung in einem gasförmigen Medium wird durch das nachstehende Beispiel erläutert.

#### Beispiel VI

Es wurde eine saure Lösung hergestellt durch Mischen von 3,5 Gewichtsteilen 100%iger Schwefelsäure, 7,9 Gewichtsteilen handelsüblichem Eisenfreiem Aluminiumsulfat mit 15 Molekülen Wasser pro Molekül Salz und 88,6 Gewichtsteilen destilliertem Wasser. Eine verdünnte Wasserglaslösung wurde hergestellt durch Mischen von 44,7 Gewichtsteilen destilliertem Wasser und 55,3 Gewichtsteilen Natriumsilikat (28,7%  $\text{SiO}_2$ , 8,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Diese Lösungen wurden in einem Düsenmischer der in der Zeichnung dargestellten Art gemischt in einer Menge von 137 Volumteilen Säure auf 150 Volumina Wasserglas unter Bildung eines Sols, das sich in weniger als 1 Sekunde in ein festes Hydrogel umsetzt mit 10 g Kieselsäure und Tonerde auf 100 g Gel. Unmittelbar nach dem Mischen wurde das Gel bei Zimmertemperatur durch eine Öffnung in einen größeren Kessel, der Luft bei Zimmertemperatur enthielt, eingespritzt. Der so gebildete Spritzstrahl setzte sich in kleine Tropfen von Hydrogel um, die in einer Wasserschicht am Boden gesammelt und nach der Entfernung gewaschen wurden. Ein Basenaustausch mit 3% Aluminiumsulfatlösung wurde dann vorgenommen; dann wurde wieder gewaschen und getrocknet, wie in den früheren Beispielen. Das Ergebnis waren kleine Hydrogelkörnerchen mit einer



Krackaktivität von 52,7%, wie später angegeben, und mit physikalischen Eigenschaften, die, abgesehen von der Größe, im wesentlichen dieselben sind wie die der größeren Körner, die in einer Flüssigkeit nach den vorhergehenden Beispielen gebildet wurden.

Die Körner haben im allgemeinen kugelige Form. Gewöhnlich sind sie etwas abgeplattet und nähern sich der Ellipsoidform. Die Unregelmäßigkeiten in Gestalt und Größe bei der praktischen Herstellung erinnern stark an die abgerundeten Kiesel im Bett eines Wasserlaufs, nur daß die Körner natürlich viel kleiner sind. Aus diesem Grunde erscheint die beste Definition der Form durch den Begriff abgerundete Körner gegeben zu sein, wodurch feste Körper bezeichnet werden, die nur glatte gekrümmte Außenflächen und im wesentlichen keine Ebenen oder Kanten haben. Die Oberflächen der kugeligen Körner besitzen außerdem gewöhnlich auch eine Glätte an sich, sie ähneln Glas hinsichtlich Glätte und Glanz, was durch ihre Herstellung im Gegensatz zu brüchigen Oberflächen bedingt ist. Die Ähnlichkeit mit Glas wird weiter durch die Art, wie diese Körner zerbrechen, und ihre Lichtdurchlässigkeit verstärkt. Der Bruch ist charakteristisch muschelförmig, und die Körner sind durchscheinend bis durchsichtig, was von der Art der Bildung abhängt, beispielsweise von der Konzentration und dem  $pH$ -Wert der kolloidalen Lösung, von der Art der Behandlung usw. Dies ist ein bemerkenswerter Gegensatz zu den durch Formen erhaltenen synthetischen Gelkörnern, die im wesentlichen das Aussehen und die physikalischen Eigenschaften von Kreide haben, obgleich sie etwas härter sind als Kreide.

Die Oberflächen (sowohl die ursprünglichen als auch die Bruchoberflächen) der vorliegenden Körner sind infolge ihrer chemischen und physikalischen Natur außerordentlich hart. Ausgefällte Kieselsäure ist normalerweise weich und die hohe poröse Natur der Körner ließe erwarten, daß die Körner leicht ritzbare Oberflächen haben. Überraschenderweise haben die Oberflächen eine Härte in der Größenordnung von Glas. Die bevorzugten Arten variieren in der Härte von etwas weniger als 4 nach der Mohsschen Skala bis zu 6 und härter. Bei der praktischen Herstellung werden leicht Körner erhalten, die ausgeglühtes Glas ritzen. Die Vorteile solcher Härte sind klar, besonders wenn sie, wie im vorliegenden Fall, mit einer glatten Oberfläche verbunden sind. Bei der Verwendung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoff werden beispielsweise Teilchen des katalytischen Stoffes entweder in ein stationäres Bett gepackt, oder kontinuierlich durch eine Behandlungskammer bewegt oder in den zu behandelnden Gasen suspendiert. Bei dem kontinuierlichen Verfahren sind die Teilchen in dauernder Bewegung und einem ständigen Abrieb unterworfen. Glatte harte Oberflächen, wie die der vorliegenden Körner, widerstehen dem Abrieb, während die weichen, rauen Oberflächen der

früher verwendeten Teilchen rasch abbröckeln und unerwünschten feinen Abrieb ergeben, wodurch sich der Katalysator verbraucht. Sogar bei stationären Betten werden die Körner zerstörenden Kräften ausgesetzt. Die Körner müssen in die Behälter eingebracht werden, und während des Betriebs erzeugen strömende Gase und wechselnde Drücke eine Bewegung der Teilchen des Kontaktbettes, und dies ergibt einen unerwünschten Abrieb.

Die Festigkeit der Körner ist außerordentlich hoch. Einzelne Teilchen, die nach der beschriebenen Art hergestellt sind, halten leicht über 22,5 kg aus. Die Prüfung wird dadurch vorgenommen, daß man ein einziges Korn auf eine Unterlage legt und unmittelbar auf die obere Fläche des Kornes Druck einwirken läßt, bis es bricht. Eine so ermittelte Festigkeit der Körner von über 45 kg wird bevorzugt und Festigkeiten von 135 kg sind bei normal hergestellten Körnern nicht ungewöhnlich. Ein Vergleich mit durch Formen erhaltenen Körnern gleicher chemischer Zusammensetzung ist interessant. Diese geformten Körner zerbrechen bei einem Gewicht von etwa 2,25 kg. Bei Formung unter hohem Druck ist es möglich, eine Festigkeit von etwa 9 kg als Maximum zu erreichen, aber ein Formen unter Druck ist praktisch nicht durchführbar. Die Zertrümmerungsstärke von Körnern in der Masse ist ebenfalls außerordentlich hoch. Normale Körner nach der Erfindung widerstehen in der Masse Drücken von über 70 kg/cm<sup>2</sup>, und es wird vorgezogen, daß die Masse der Körner wenigstens 140 kg/cm<sup>2</sup> widerstehen soll. Es sind Einsätze von Körnern hergestellt worden, die in Masse einem Druck von 210 kg/cm<sup>2</sup> oder mehr widerstehen. Zum Vergleich sei bemerkt, daß technisch geformter Kieselsäuregellkatalysator in Masse unter Drücken von 35 kg/cm<sup>2</sup> zerbricht, während Bruchteilchen von Kieselsäuregellkatalysator in Masse unter Drücken von 7 kg/cm<sup>2</sup> zerbrechen.

Die Härte und Festigkeit des vorliegenden Katalysators ergibt sich ferner aus einem Versuch, wobei dieser in einem Luftstrom durch ein Rohr gefördert und dann gegen eine senkrechte Stahlplatte geschleudert wird. Feine Teilchen werden nach oben abgezogen, während größere Teile des Katalysators in einen Auffangbehälter fallen und in den Luftstrom zurückkehren. Ein Kreislauf eines Katalysators aus geformten Körnern für die Dauer von 15 Stunden ergab 46% feine Teilchen, während bei keinem Katalysator nach der vorliegenden Erfindung mehr als 5% feine Teilchen entstanden. Die bevorzugten Katalysatoren zeigen außergewöhnlich geringe Verluste, beispielsweise 0,1% im Fall des Katalysators nach Beispiel I.

Innerlich haben die vorliegenden Gelkörner im wesentlichen die Struktur des ursprünglichen Hydrogels nach Entfernung des flüssigen Anteils. Die Größe der Körner wird natürlich bei normalem Trocknen verringert und die Struktur wahrscheinlich etwas deformiert in einem Grade, der der Deformation des Kornes als Ganzes entspricht. Für alle praktischen Zwecke wird indessen die

ursprüngliche Gelstruktur vollkommen bei den getrockneten Gelkörnern bewahrt. Es ist zusätzlich zu dieser Tatsache wichtig, daß die fertigen Gelkörner gleichmäßig porös sind im Gegensatz zu den geformten Körnern, bei denen ein Teil beim Formen schlecht verformt wird, so daß die poröse Struktur zum Teil verlorengeht.

Die scheinbare Dichte des Produktes variiert in der gleichen Richtung wie die Festigkeit gegen Zerkleinerung, jedoch ist diese nicht einfach eine Funktion der scheinbaren Dichte. Durch den Ausdruck scheinbare Dichte soll das Gewicht, bezogen auf das Volumen, das durch die Masse der Teilchen eingenommen wird, bezeichnet werden. Es wird bestimmt durch Wiegen eines angemessenen großen Volumens der Teilchen. Beispielsweise wird ein mit Meßskala versehener Zylinder von großem Durchmesser bis zu einer bestimmten Meßmarke mit Körnern gefüllt, und das Gewicht der Körner wird ermittelt aus dem Gewichtsunterschied des Meßzylinders vor und nach der Füllung. Im allgemeinen variiert die scheinbare Dichte der vorliegenden Körner zwischen 0,5 und 1,1 g/cm<sup>3</sup>. Leichtere Körner mit scheinbaren Dichten von so niedriger Größe wie 0,3 g/cm<sup>3</sup> können zwar hergestellt werden, jedoch ist ihre Härte und ihre Festigkeit gegen Zerbrechen gering. Scheinbare Dichten über 0,7 g/cm<sup>3</sup> werden bevorzugt. Zum Vergleich diene, daß geformte Gelkörner gewöhnlich eine scheinbare Dichte von etwa 0,55 g/cm<sup>3</sup> haben. Höhere Dichten bis zu etwa 0,75 g/cm<sup>3</sup> sind nur bei Formung durch hohen Druck möglich. Eine interessante gegenseitige Abhängigkeit zwischen der scheinbaren Dichte und der Zusammensetzung der Gelkörner wurde festgestellt. Wenn Kieselsäure-Tonerde-Gele durch Mischen von Natriumaluminat, Wasserglas und einer Mineralsäure erhalten wurden, erlauben wachsende scheinbare Dichten die Verringerung des Tonerdegehalts bei gleicher Aktivität. Sonderbarerweise trifft diese Regel nicht zu, wenn die kolloidale Lösung, die erstarrt soll, durch Mischen von Aluminiumsulfat und Wasserglas erhalten wird, um eine kolloidale Lösung von gleichem pH-Wert, Kieselsäuregehalt und Tonerdegehalt zu erhalten. Die folgende Tabelle zeigt die erwähnte eigenartige Beziehung. Die Tabelle zeigt Aktivitäten und Zusammensetzungen in Gewichtsprozent, bezogen auf Trockensubstanz einer Anzahl von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Gelkatalysatorkörnern, die durch Mischen von Natriumaluminat, Wasserglas und Schwefelsäure hergestellt sind.

Katalysatorzusammensetzung	Scheinbare Dichte	Aktivität
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	des Katalysators
3,0	97,0	0,440
5,0	95,0	0,465
10,0	90,0	0,695
2,0	98,0	0,802
2,5	97,5	0,780
2,5	97,5	0,897
3,0	97,0	0,838

Die Aktivität des Katalysators ist das Maß seiner Wirksamkeit bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und ist hier ausgedrückt als der Prozentgehalt der Umwandlung von Oklahoma-City-Gasöl mit einer Wichte von 0,845 und einem Siedebereich von 243,5 bis 375,5° zu Benzin mit einem Siedende von 210° dadurch, daß man Gase dieses Gasöls durch den Katalysator bei 426,5° unter etwa Atmosphärendruck und in einer Menge von 1,5 Volumen flüssiges Öl auf 1 Volumen Katalysator pro Stunde bei 10 Minuten Betrieb zwischen den Regenerationen durchleitet.

Die Aktivität ist eine relative Eigenschaft, die genau nur in bezug auf eine besondere Umwandlung bei besonderen Bedingungen angegeben werden kann. So haben auf der Grundlage des angegebenen Testes geeignete Katalysatoren im allgemeinen keine geringeren Aktivitäten als etwa 5,0%. Es ist klar, daß eine 5%ige Umwandlung zu Benzin kein gutes wirtschaftliches Verfahren ist, aber der Test soll hier nicht ein Maximum oder Minimum der Aktivität anzeigen, sondern nur eine Vergleichsgrundlage für die Beurteilung von Katalysatoren sein. Es würde außerordentlich schwierig sein, eine Aktivität auf einer anderen Grundlage wertmäßig anzugeben, da die Umwandlung mit der Natur des Ausgangsstoffes und den Bedingungen bei der Behandlung variiert. Im allgemeinen steigt die Umwandlung des Gasöls in Benzin mit erhöhter Temperatur oder Druck. Ein niedrig aktiver Katalysator gibt im allgemeinen ziemlich gute Ausbeuten bei stärker wirkenden Bedingungen. Ein typischer Katalysator niedriger Aktivität auf der Grundlage des angegebenen Testes ist ein Kieselsäure-Tonerde-Katalysator mit einer Aktivität von 5% bei dem obigen angenommenen Test; aber es kann eine Umwandlung in der Größenordnung von 30% mit gleichem Ausgangsstoff, gleichem Druck und gleicher Menge erreicht werden, wenn die Temperatur 482 bis 510° beträgt.

Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoff sollen Aktivitäten von etwa 5% oder mehr nach dem obigen Test haben, während für allgemeine Zwecke (d. h. Verwendung in einem großen Bereich von Umwandlungsbedingungen) Katalysatoren von wenigstens 20% Aktivität erwünscht sind. Vorzugsweise soll der Katalysator eine Aktivität von nicht weniger als 40% haben.

Die Dichte des Katalysators an sich ist für diese Zwecke eine wesentliche Eigenschaft. Bei jeder Art katalytischer Umwandlung von Kohlenwasserstoffen wird von dem festen Katalysator etwas von den umgewandelten Dämpfen mitgenommen. Wenn man den bevorzugten kugelförmigen Katalysator nach der Erfindung als ein stationäres oder bewegliches Bett benutzt, ist die Menge der so weggetragenen feinen Teilchen außerordentlich gering, und man kann auch zulassen, daß sie mit diesen Dämpfen weggehen, um mit den teueren Rückständen nach der Abtrennung der leichteren, wertvolleren Kohlenwasserstoffe gesammelt zu werden. Wenn indessen gewünscht wird, die mitgenommenen feinen Katalysatorteil-



chen abzuscheiden oder bei Prozessen, bei denen der Katalysator in den Dämpfen suspendiert ist, bildet die Trennung ein wesentliches Problem. Die hohen Dichten der bevorzugten Katalysatoren nach der Erfindung ermöglichen eine rasche Trennung des feinverteilten Materials. Diese bevorzugten Katalysatoren haben scheinbare Dichten von etwa über  $0,7 \text{ g/cm}^3$ .

Die Dichte wirkt sich auch auf die Temperaturregelung bei der Benutzung der Katalysatormassen aus. Zur Regenerierung des verbrauchten Katalysators bei Kohlenwasserstoffumwandlungen werden kohlenstoffhaltige Niederschläge mit vorerhitzter Luft abgebrannt. In einigen Fällen muß dabei dafür gesorgt werden, daß die bei dieser hoch exothermen Reaktion entstehende Wärme abgeführt wird, um eine Beeinträchtigung des Katalysators zu vermeiden. Der dichtere Katalysator hat nun eine höhere Wärmekapazität pro Volumeinheit und kann deshalb mehr Wärme selbst aufnehmen, ohne durch Wärme Schaden zu erleiden, wodurch die Belastung anderer wärmeregelnder Teile in der Anlage vermindert ist.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von kieselensäurehaltigen Gelkörnern mit adsorbierenden und katalytischen Eigenschaften aus einem gelbildenden Hydrosol eines anorganischen Oxyds, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol unter Aufteilung in einzelne Tropfen unter Annahme einer mehr oder weniger kugelförmigen Gestalt in ein flüssiges oder gasförmiges, mit Wasser und dem Hydrosol nicht mischbares Medium eingeführt wird, das auf einer unter dem Siedepunkt des Sols liegenden Temperatur gehalten

wird und in dem die Tropfen bis zur Gelbildung verbleiben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol von oben in eine Mineralölschicht eingeleitet wird, die sich oberhalb einer Wasserschicht befindet, derart, daß die Tropfen durch Schwerkraft die Ölschicht passieren und hierbei die Gelbildung stattfindet, während die gebildeten Gelkörner nach Eintritt in die Wasserschicht durch einen Wasserstrom innerhalb dieser Schicht abgeleitet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol von unten in eine Flüssigkeitsschicht eingeleitet wird, die schwerer als Wasser ist und sich unterhalb einer Wasserschicht befindet, derart, daß die Tropfen durch die untere Schicht nach oben steigen und hierbei die Gelbildung stattfindet, während die gebildeten Gelkörner nach Eintritt in die Wasserschicht durch einen Wasserstrom innerhalb dieser Schicht abgeleitet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelkörner nach Entfernung aus dem flüssigen oder gasförmigen Medium gewaschen bzw. getrocknet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als gelbildendes Hydrosol Natriumsilikat in Mischung mit einer sauren Lösung verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung beispielsweise von Natriumsilikat und der sauren Lösung in einer Mischdüse erfolgt, von der aus die Soltropfen unmittelbar in das mit Wasser nicht mischbare Medium gelangen, indem die Mischdüse in das Medium eingetaucht wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

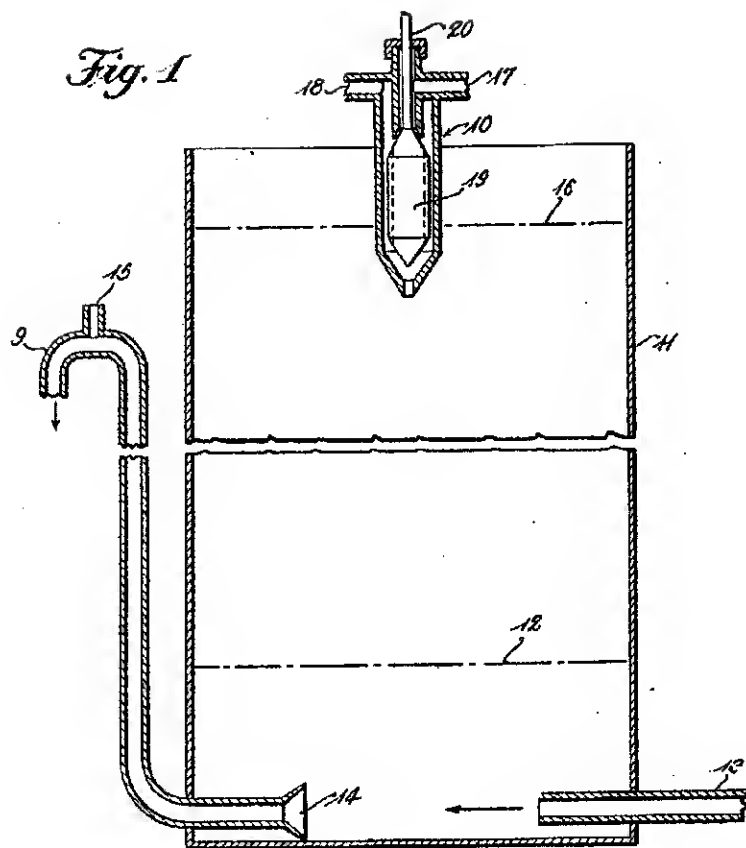


Fig. 2

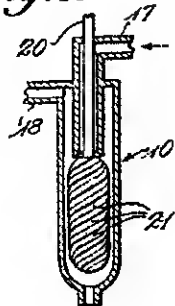


Fig. 3

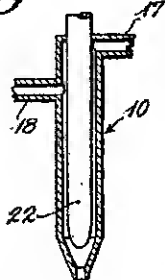


Fig. 4

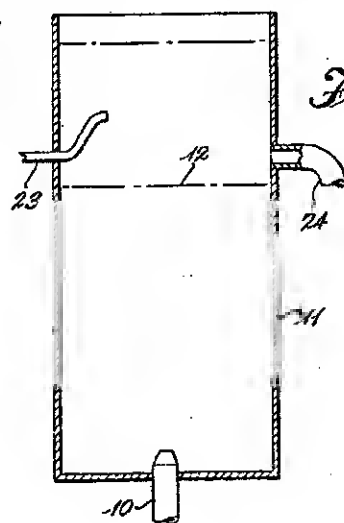


Fig. 5

